

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).**2 247 200**

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 74 34619

(54) Nouveau cosmétique renfermant du pullulan.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). A 61 K 7/00.

(22) Date de dépôt 15 octobre 1974, à 15 h 17 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée au Japon le 16 octobre 1973,
n. 116.652/1973 aux noms des demanderesses.*(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 19 du 9-5-1975.(71) Déposant : Sociétés dites : SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED et
HAYASHIBARA BIOCHEMICAL LABORATORIES, INC., résidant au Japon.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

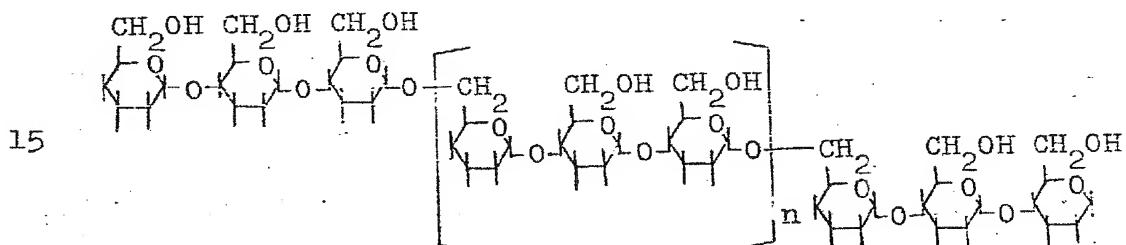
(74) Mandataire : Office Blétry.

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention concerne un cosmétique contenant du pullulan. Plus particulièrement, l'invention concerne un cosmétique dans lequel on utilise du pullulan, en tirant profit de son excellente aptitude à former des pellicules transparentes, de son pouvoir d'absorption de l'humidité, de sa solubilité dans l'eau, de son pouvoir collant, de sa dispersabilité et de sa non toxicité.

Le pullulan est un haut polymère linéaire, comportant des motifs qui se répètent, liés par des liaisons alpha-1,6, de 10 maltotriose, trimère du glucose, ayant une structure moléculaire représentée par la formule



où n représente le degré de polymérisation et est un nombre entier compris entre 10 et 10.000.

20 Par le passé le pullulan n'était connu qu'en tant substance collante soluble dans l'eau, mais à présent, c'est une substance nouvelle qui est inconnue dans le domaine des cosmétiques.

On utilise de façon classique, dans le domaine des cosmétiques, des hauts polymères, qui sont solubles dans l'eau de la même manière que le pullulan. Cependant, le pullulan utilisé pour les besoins de la présente invention, malgré ses motifs de glucose dans la molécule, présente une structure moléculaire entièrement différente de celle des polysaccharides ou de leurs dérivés tels que l'amidon, la gomme adragante, la méthylcellulose, la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose et l'alginate de sodium, lesquels sont également des dérivés du glucose comportant des motifs de glucose, que l'on a utilisés en tant que cosmétiques par le passé. De plus, le pullulan présente des propriétés profondément différentes de celles des polysaccharides. Par exemple, il est facilement soluble dans l'eau froide, sa solution aqueuse est stable pendant une période de temps prolongée et ne manifeste ni gélification, ni phénomène dit de vieillissement". Cette caractéristique est une propriété profondément différente des propriétés

des amidons. En outre, le pullulan présente une viscosité de la solution aqueuse sensiblement inférieure à celle des hauts polymères pour cosmétiques susmentionnés, même lorsque la concentration des produits en solution ou le poids moléculaire des deux 5 sortes de matières sont identiques.

Le pullulan est sensiblement non cristallin lorsque l'on considère sa structure cristalline et il forme une pellicule présentant une transparence et un lustre excellents, laquelle transparence peut être maintenue pendant une période de temps prolongée. 10 Le pullulan présente un pouvoir filmogène élevé et permet d'obtenir une grande solidité de pellicule. A ce propos, le pullulan est supérieur aux hauts polymères susmentionnés. De plus, le pullulan présente non seulement une forte adhésivité et un pouvoir collant élevé, mais également une stabilité de dispersion élevée lui permettant de former un colloïde protecteur. Ceci est une caractéristique importante qui diffère considérablement des caractéristiques des hauts polymères mentionnés précédemment. En outre, le pullulan est non toxique et non irritant au corps humain et présente la particularité d'être sans goût et inodore. 15

20 En raison des caractéristiques susmentionnées, on peut appliquer le pullulan à des cosmétiques quelconques, mais on l'utilise, de préférence, comme constituant de lotions cosmétiques, de poudres cosmétiques, de rouges, de cosmétiques destinés à être appliqués autour des yeux, de masques faciaux, de 25 shampooing, de produits particuliers pour le traitement des cheveux (lotions pour mise en plis et laques pour cheveux), et de dentifrices. C'est-à-dire, que l'on peut utiliser le pullulan en tant que constituant collant de lotions cosmétiques, en tirant profit non seulement de sa viscosité plus élevée mais aussi de sa stabilité en solution, de sa non toxicité et de son aptitude à former des pellicules transparentes ; en tant que constituant de poudres cosmétiques (y compris de cosmétiques solides), en tirant profit de son pouvoir couvrant, de son aptitude à l'adsorption et de son pouvoir collant ; en tant que constituant de rouges, par exemple de 30 rouges liquides et de rouges en pâte, en tirant profit de son absence d'odeur, de son absence de goût, de sa non toxicité, de sa solubilité dans l'eau et de son pouvoir collant élevés ; en tant que 35 constituant de cosmétiques destinés à être appliqués autour des

yeux, par exemple les traceurs en tirant profit de sa non toxicité, de sa non irritabilité et de son pouvoir filmogène ; en tant que constituant de masques faciaux, en tirant profit de sa supériorité vis-à-vis des alcools polyvinyliques, que l'on a utilisés jusqu'à 5 présent relativement fréquemment, quant à son pouvoir filmogène, son aptitude à l'adsorption et à retenir l'eau, la continuité du film quand on enlève celui-ci, et l'aptitude à tendre la peau par suite du retrait de la pellicule au moment du séchage ; en tant que constituant de shampooing, en tirant profit de son effet d'activation du moussage et de son effet adjuvant ; en tant que constituant de lotions pour mise en plis et de laques pour cheveux, en tirant profit de son pouvoir collant, de son aptitude à former des pellicules dures, de son aptitude à permettre la mise en plis des cheveux, et de sa solubilité élevée dans l'eau nécessaire à 15 son élimination après usage ; en tant que constituant de dentifrices en tirant profit de son excellente cohésion (aptitude à former un colloïde protecteur), de son aptitude à former une mousse, de sa viscosité élevée, de sa non toxicité et de sa stabilité au stockage.

20 Pour la préparation de cosmétiques selon la présente invention ; on peut utiliser le pullulan librement, sans restrictions particulières, en combinaison avec d'autres hauts polymères, des composés de bas poids moléculaires, des composés minéraux, des parfums, des agents de conservation, etc, que l'on utilise au 25 moment de la préparation des cosmétiques, et on peut l'utiliser dans des cosmétiques de toutes compositions. En ce qui concerne les matières à utiliser pour la préparation des cosmétiques, on peut se référer à de nombreux exemples, documentations et rapports tel que, par exemple, "Keshohin-gaku (Cosmétiques)" édité par Tessaku 30 Ikeda (publié par Nanzan-do).

La teneur d'un cosmétique en pullulan varie suivant le type de cosmétique, mais est compris habituellement entre 0,01 et 99 parties en poids par 100 parties en poids de la totalité du cosmétique.

35 Aucune restriction particulière ne s'applique au procédé de fabrication du pullulan utilisé pour les besoins de la présente invention et on peut le préparer suivant un procédé de synthèse biochimique (par exemple selon le Brevet des Etats-Unis N° 3.827.937).

Actuellement, cependant, on l'obtient sous forme d'une substance collante sécrétée dans la liqueur de culture d'une souche du genre *pullularia* qui est un micro-organisme incomplet. Par exemple, on soumet une souche de *pullularia pullulans* à une agitation à 24°C 5 pendant 5 jours dans un milieu contenant 10 % d'amidon partiellement hydrolysé, 0,5% de K_2HPO_4 , 0,1% de NaCl, 0,02 % de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,06% de $(NH_4)_2SO_4$ et 0,04% d'extrait de levure, ce qui donne le pullulan sous forme d'une substance collante dans la liqueur de culture. Si cela est nécessaire, on débarrasse la liqueur de 10 culture des cellules par centrifugation, et introduit du méthanol sur la matière surnageante de façon à former un précipité de pullulan, que l'on sépare ensuite, dissout dans l'eau et précipité par le méthanol, de façon répétée et sèche ensuite, ce qui permet d'obtenir du pullulan purifié avec un rendement de 60 à 70% par 15 rapport au saccharide. Les propriétés physiques du pullulan varient quelque peu suivant le type de souche à partir de laquelle on l'obtient, bien que cela n'influe pas de façon importante sur son efficacité en tant que cosmétique.

Le poids moléculaire du pullulan utilisé pour les besoins 20 de la présente invention n'est pas particulièrement limité, mais est compris, de préférence, entre 5000 et 5.000.000.

Des exemples de formules des nouveaux cosmétiques selon la présente invention sont présentés ci-dessous, mais il doit être bien entendu que l'invention n'y est pas limitée.

25 Exemple de formule 1

Lotion Cosmétique :

	Alcool éthylique	10,0 parties (en poids)
	Pullulan (poids moléculaire 400.000)	0,05 -"-
	Propylène glycol	5,0 -"-
30	Alcool oléique	0,1 -"-
	Monolaurate de polyoxyéthylène	
	sorbitanne	1,2 -"-
	Parfum	0,2 -"-
	Eau purifiée	83,45 -"-
35	Antioxydant et antiseptique	Quantités convenables

Exemple de formule 2

Poudre Cosmétique :

Talc	80,0 parties (en poids)
------	-------------------------

	Blanc de zinc	4,5 parties (en poids)
	Stéarate de zinc	4,5 "-"
	Pullulan (poids moléculaire 10.000)	11,0 "-"
	Parfum	Quantité convenable
5	Colorant	Quantité convenable
	Exemple de formule 3	
	Poudre Cosmétique :	
	Blanc de titane	78 parties (en poids)
	Huile minérale	8 "-"
10	Pullulan (poids moléculaire 100.000)	8 "-"
	Eau purifiée	6 "-"
	Parfum	Quantité convenable
	Colorant	Quantité convenable
	Exemple de formule 4	
15	Rouge :	
	Eau purifiée	98 parties (en poids)
	Pullulan (Poids moléculaire (400.000)	2 "-"
	Agent mouillant	0,1 - 0,2 "-"
20	Colorant soluble dans l'eau	Quantité convenable
	Parfum	"-"
	Antiseptique	"-"
	Exemple de formule 5	
	Cosmétique destiné à être appliqué autour des yeux:	
25	Ester sulfurique de l'alcool cétylique	1,8 parties (en poids)
	Mono-oléate de sorbitanne	0,4 "-"
	Propylène glycol	6,5 "-"
	Pullulan (poids moléculaire (400.000)	2,5 "-"
30	Alcool éthylique	9,0 "-"
	eau purifiée	79,8 "-"
	Antiseptique	Quantité convenable
	Pigment	"-"
	Exemple de formule 6	
35	Facial Pack :	
	Pullulan (poids moléculaire 150.000)	20 parties (en poids)
	Carboxyméthyl cellulose	5 "-"

	Glycérine	2 parties (en poids)
	Alcool éthylique	5 -"-
	Eau purifiée	65 -"-
	Parfum	Quantité convenable
5	Antiseptique	-"-
	Exemple de formule 7	
	Shampooing :	
	Pullulan (poids moléculaire 800.000)	2,0 parties (en poids)
10	Alcool éthylique	13,0 -"-
	Glycérine	2,0 -"-
	Eau purifiée	80,0 -"-
	Parfum	0,3 -"-
	Monolaurate de polyoxyéthylène sorbitane	1,5 -"-
15	Antiseptique et antioxydant	Quantité convenable
	Colorant	-"-
	Exemple de formule 8	
	Lotion pour mise en plis :	
20	Pullulan (poids moléculaire 800.000)	1,0 partie (en poids)
	Alcool éthylique	5,0 -"-
	Acide citrique	0,2 -"-
	Eau purifiée	93,0 -"-
	Mono-oléate de polyoxyéthylène sorbitanne	1,0 -"-
25	Parfum	0,2 -"-
	Antiseptique et antioxydant	Quantité convenable
	E.D.T.A. (éthylènediamine tétracétate tétrasodique)	0,05 partie
	Colorant	Quantité convenable
30	Exemple de formule 9	
	Dentifrice :	
	Diphosphate de calcium	40,0 parties (en poids)
	Métaphosphate de sodium	4,0 -"-
35	Pullulan (poids moléculaire 70.000)	20,0 -"-
	Eau purifiée	20,0 -"-
	Glycérine	5,0 -"-
	Laurylsulfonate de sodium	2,0 -"-
	Saccharine	0,05 -"-

Parfum	1,0 parties (en poids)
Agent mouillant	1,0 _"
Colorant	Quantité convenable

REVENDICATIONS

1. Cosmétique, caractérisé en ce qu'il contient du pullulan.
2. Cosmétique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le poids moléculaire du pullulan est compris entre 5.000 et 5.000.000.
- 5 3. Cosmétique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il inclut les lotions cosmétiques, les poudres cosmétiques, les rouges, les cosmétiques destinés à être appliqués autour des yeux, les masques faciaux, les shampooings, les lotions pour mise en plis, les laques pour cheveux et les dentifrices.
- 10 4. Cosmétique selon la revendication 1, caractérisé en ce que sa teneur en pullulan est comprise entre 0,01 et 99 parties en poids par 100 parties en poids de la totalité du cosmétique.

